

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

A2

(11) N° de publication :

2 280 361

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 74 27030

Se référant : au brevet d'invention n. 72.42279 du 28 novembre 1972.

(54) Compositions de traitement et de conditionnement de la chevelure.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 K 7/08; C 08 G 73/00.

(22) Date de dépôt 2 août 1974, à 16 h 18 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 27-2-1976.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Guy Vanlerberghe et Henri Sebag.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

BEST AVAILABLE COPY

Dans sa demande de brevet principal, la demanderesse a revendiqué et décrit des compositions cosmétiques de traitement et de conditionnement de la chevelure contenant des polymères cationiques filmogènes de formule générale



5 dans laquelle A pouvait désigner le groupement



10 et Z le symbole B ou B' ; B et B' identiques ou différents désignent un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un groupement hydroxyle et pouvant comporter en outre, des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycles. Ces compositions pouvaient également contenir les sels d'ammonium quaternaire d'un polymère répondant à la formule

15 ci-dessus.
L'utilisation de ces polymères permettait de limiter ou de corriger les inconvénients résultant de l'état général ou de traitements sensibilisants tels que décolorations, permanentes, ou teintures.

20 La demanderesse a découvert de nouvelles compositions contenant un nouveau polymère du type



où A désigne



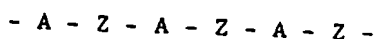
25 et Z désigne le symbole B ou B', et il signifie au moins une fois le symbole B' où B est un radical bivalent tel qu'un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un groupement hydroxyle ; B' est un radical bivalent tel qu'un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, 30 l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle. Ces polymères présentent comme ceux du brevet principal, des propriétés de traitement et de conditionnement de la chevelure.
35 En dehors des avantages des conditionneurs tels que l'amélioration du démêlage des cheveux humides, de la brillance, de la douceur et de la docilité à la coiffure, les polymères suivant la présente invention ont une compatibilité améliorée vis-à-vis des tensio-actifs habituellement utilisés dans les compositions de traitement des cheveux.

40 La demanderesse a découvert par ailleurs, que les compositions cosmé-

tiques pour cheveux revendiqués dans la revendication 1 du brevet 72 42 279 pouvaient être améliorées en utilisant les sels d'ammonium quaternaire desdits polymères obtenus par quaternisation des groupements basiques avec l'acide chloracétique ou le chloracétate de soude.

5 Elle a constaté en effet, que la compatibilité des polymères ainsi quaternisés était améliorée vis-à-vis des tensio-actifs anioniques habituellement utilisés dans lesdites compositions.

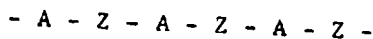
L'objet de la présente invention est donc des compositions cosmétiques de traitement et de conditionnement de la chevelure, telles que revendiquées
10 dans la revendication 1 du brevet principal 72 42 279, contenant un polymère cationique de bas poids moléculaire répondant à la formule




où A et Z ont la signification indiquée ci-dessus, ledit polymère cationique étant essentiellement caractérisé par le fait que Z signifie au moins une fois
15 B', B' représente un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement/^{par} un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs
20 fonctions hydroxyle et/ou carboxyle.

La demande a également pour objet des compositions telles que revendiquées dans la revendication 1 du brevet principal 72 42 279, contenant les sels d'ammonium quaternaire desdits polymères, caractérisées par le fait
25 que ces sels d'ammonium quaternaire résultent de la transformation en bétaine desdits polymères par l'action de l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude sur ces polymères. Par commodité de langage, le terme "bétainisation" désignera dans la suite de la description, la quaternisation effectuée par l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium.

30 Un autre objet de la présente invention est un polymère cationique filmogène de bas poids moléculaire de formule



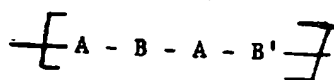
dans laquelle A désigne le radical -  -


35 et où Z désigne le symbole B ou B' et signifie au moins une fois B' ; B est un radical bivalent tel qu'un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un groupement hydroxyle, B' signifie un radical bivalent
40 tel qu'un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes

de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle, ainsi que les dérivés d'ammonium quaternaire de ceux-ci.

La demande concerne par ailleurs, les procédés de préparation desdits polymères et de leurs dérivés d'ammonium quaternaire.

Les polymères préférés suivant la présente invention, sont en particulier des polymères comportant le motif



où A signifie le radical 

B signifie hydroxyalkylène tel que le groupement bivalent hydroxy-2 propanediyl-1,3 ; B' signifie un radical polyhydroxyalkylène interrompu par un atome d'azote substitué par un groupement carboxyméthyle, β -hydroxyéthoxy-2 éthyle, dihydroxy-1,3 méthyl-2 propyl-2 ou hydroxy-1 méthyl-2 propyl-2.

Le motif A est réparti régulièrement dans ces polymères, alors que les motifs B et B' peuvent être répartis de façon statistique.

Les polymères cationiques suivant la présente demande, peuvent être préparés par polycondensation directe ou indirecte.

La polycondensation directe consiste à faire réagir la pipérazine et une amine hydroxylée telle que la diglycolamine ou l'amino-2 méthyl-2 propane-diol-1,3 ou un aminoacide tel que le glycolle avec une épihalohydrine telle que l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine, en milieu aqueux, à additionner de la soude comme accepteur de l'hydracide libéré, puis à chauffer à température comprise entre 80 et 90°C.

La polycondensation indirecte consiste à préparer tout d'abord, un dérivé intermédiaire X, résultant de la réaction de l'épihalohydrine avec soit la pipérazine, soit l'amine hydroxylée et/ou l'acide-amino. Ce dérivé intermédiaire X est ensuite amené à réagir avec une seconde amine. On additionne ensuite éventuellement de l'épihalohydrine et on ajoute une base telle que l'hydroxyde de sodium et on chauffe à une température comprise entre 80 et 90°C.

Les proportions utilisables de pipérazine, d'épihalohydrine et d'amine hydroxylée et/ou de l'acide-amino, sont fonction de l'alternance des motifs

A, B et B' que l'on veut obtenir dans le polymère final.

L'épihalohydrine et le mélange pipérazine-amine hydroxylée et/ou amino-acide sont présents de préférence dans des proportions équimolaires. Quant au mélange pipérazine-amine hydroxylée, et /ou amino-acide, il comprend des propor-

tions molaires comprises entre 90 et 50 % pour la pipérazine et 10 à 50 % pour l'amine hydroxylée et/ou l'acide aminé.

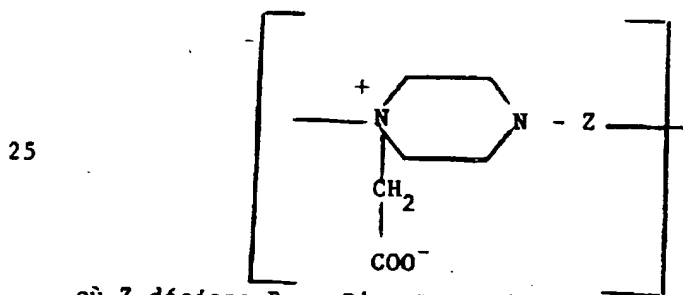
Les polymères ainsi obtenus peuvent, de façon connue comme indiqué dans le brevet principal, être oxydés avec de l'eau oxygénée ou des peracides ou être quaternisés avec des agents de quaternisation connus, tels que le bromure, chlorure, iodure, sulfate, mésylate, ou tosylate d'alkyle inférieur, de préférence de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle.

Une quaternisation qui s'est révélée particulièrement avantageuse quant aux propriétés de compatibilité des polymères résultant avec les tensio-actifs anioniques, est la "bétainisation" consistant à quaterniser de 0 à 66 % des groupements basiques avec le chloracétate de sodium ou l'acide chloracétique. Le rendement de la réaction est généralement compris entre 60 et 100 %.

Le taux de "bétainisation" peut être défini comme le rapport entre le nombre d'équivalents d'azote quaternisés et le nombre d'équivalents d'azote multiplié par 100.

Le rendement de quaternisation de la réaction peut être défini par le rapport entre le nombre d'équivalents d'azote réellement quaternisés et le nombre d'équivalents d'agent de quaternisation, utilisé multiplié par 100.

La demanderesse a constaté qu'un seul des deux atomes d'azote tertiaire du motif A était susceptible d'être quaternisé. On obtient ainsi des motifs répondant à la formule



où Z désigne B ou B' ; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre, des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, amine substituée par un radical alkényle, alkyle comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions éther, des groupements hydroxyle ou carboxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

On constate que les polymères objet de la présente invention et préparés suivant l'un quelconque des procédés cités ci-dessus, sont caractérisés par le fait qu'ils sont filmogènes et ont un poids moléculaire relativement

bas, c'est-à-dire inférieur à 15 000.

Ils sont solubles dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique.

Ils sont particulièrement efficaces pour les cheveux sensibilisés après des traitements comme des décolorations, les permanentes ou les teintures, mais peuvent également être avantageusement être utilisés pour les cheveux normaux.

Ces polymères sont introduits dans des proportions de 0,1 à 5 % et de préférence de 0,2 à 3 %, dans différentes compositions cosmétiques comme des lotions, des crèmes, ou des gels coiffants en tant que constituants principaux ou encore dans des shampoings, compositions de mise en plis, de fixateurs de permanentes ou de teintures etc..., en tant qu'adjuvants en présence d'autres composés tels que des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou zwitterioniques, des oxydants, des synergistes, ou stabilisateurs de mousse, des séquestrants, des surgraissants, des épaississants, des adoucissants, des antiseptiques, des conservateurs, descolorants, des parfums, des germicides ; ils peuvent être utilisés en mélange avec d'autres polymères anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques.

Ils sont utilisables dans les différentes compositions dont le pH varient de 3 à 11, soit sous forme de sels d'acides minéraux ou organiques, soit sous forme de bases libres ou encore de quaternaires.

Les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de solutions aqueuses, hydroalcooliques, de crèmes, de pâtes, de gels ou de poudres. Elles peuvent également renfermer un propulseur, et être conditionnées en bombe aérosol.

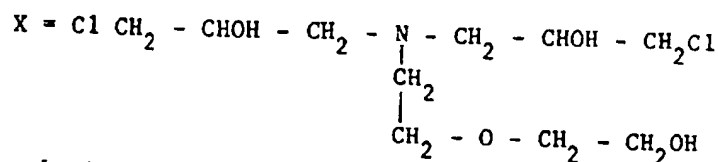
Les compositions de shampoing pour cheveux selon l'invention sont caractérisées par le fait qu'elles renferment en plus un agent de surface anionique, cationique, non ionique, amphotère et/ou zwitterionique, un ou plusieurs composés de formule I, ainsi qu'éventuellement des synergistes stabilisateurs de mousse, des séquestrants, des surgraissants, des épaississants, une ou plusieurs résines cosmétiques, des adoucissants, des colorants, des parfums, des antiseptiques, des conservateurs, et tout autre adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques.

Les polymères suivant la présente invention permettent également de préparer des lotions de mises en plis, des renforçateurs de mise en plis, des crèmes de traitement, des conditionneurs pour cheveux, des lotions anti-peelulaires et d'autres compositions similaires, caractérisées par le fait qu'elles renferment un ou plusieurs polymères objet de la présente demande, ayant un poids moléculaire déterminé par abaissement de la tension de vapeur compris entre 1000 et 15 000.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans toutefois la limiter. Les parties seront indiquées en bold.

EXEMPLE 1

A. Préparation du dérivé intermédiaire : N,N-Bis [β -hydroxy, γ -chloro propyl] diglycolamine de formule

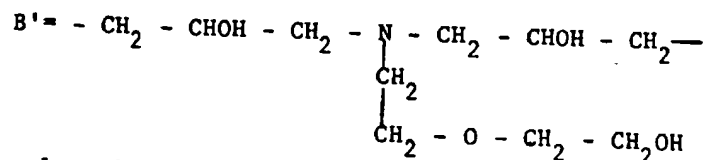
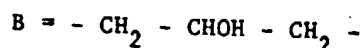
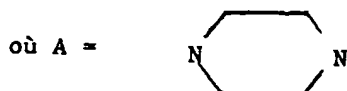


A une solution de 420 g de diglycolamine (4 moles) dans 2700 g d'eau, on ajoute goutte à goutte et sous agitation, 740 g (8 moles) d'épichlorhydrine en 1 heure à 10-15°C.

Après 4 heures d'agitation du mélange réactionnel à 20°C, les fonctions époxydes ont pratiquement disparu.

On obtient alors une solution limpide, très légèrement teintée en vert, à 30 % d'extrait sec.

B. Préparation d'un polymère du type : - A - B - A - B' -



dans lequel les proportions des motifs A/B/B' sont 4/3/1 et les proportions molaires de pipérazine/diglycolamine/épichlorhydrine sont de 4/1/5.

A 775 g de pipérazine hexahydratée (4 moles), on ajoute en maintenant la température à 20°C, 965 g (1 mole) de solution du dérivé intermédiaire X préparé ci-dessus. On ajoute ensuite 277 g (3 moles) d'épichlorhydrine toujours à la température de 20°C. On ajoute ensuite en 1 heure, 500 g (5 moles) de solution de soude à 40 %. On chauffe ensuite jusqu'à 80-90°C et l'on maintient cette température pendant 1 heure.

Par dilution avec 1130 g d'eau, on obtient une solution à 20 % de matière active.

EXEMPLE 2

Préparation directe du polymère dans lequel la répartition de la pipérazine, et la diglycolamine est statistique.

On utilise à cette fin, les mêmes proportions molaires relatives de pipérazine, diglycolamine et épichlorhydrine que dans l'exemple 1, c'est-à-dire 4/1/5 pour pipérazine/diglycolamine/épichlorhydrine.

$$\left[\text{Y} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 \right]$$

5 où Y est soit $-N-$, soit $-N-$

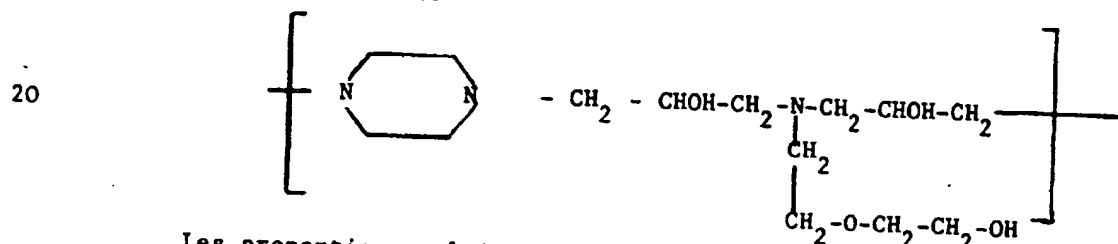
10 ensuite jusqu'à la température de 80 - 90°C, que l'on maintient pendant 1 heure.

On dilue ensuite le milieu réactionnel avec 227 ml d'eau pour obtenir une solution à 20 % de matière active.

est de 0,7 poise.

EXAMPLE 3

Préparation d'un polymère dont la constitution du motif peut être représenté par la formule



Les proportions molaires pipérazine/diglycolamine/épichlorhydrine
sont de 1/1/2

25 A une solution de 1 mole (194 g) de pipérazine hexahydratée dans 742 g d'eau, on ajoute goutte à goutte en 1 heure à 20°C, sous agitation et sous atmosphère d'azote, 1 mole d'intermédiaire X préparé à l'exemple 1, sous la forme d'une solution à 30 % (970 g).

30 Après la fin de l'addition, la masse réactionnelle est maintenue sous agitation à 20°C, pendant 1 heure.

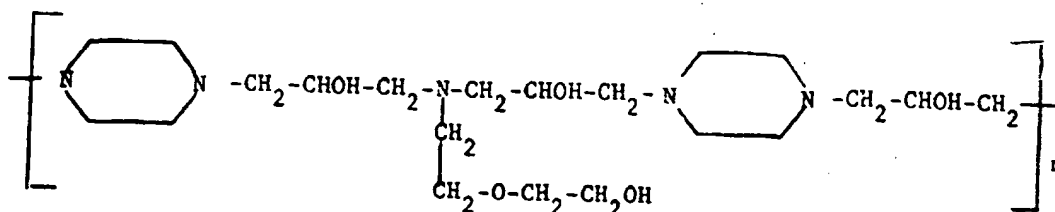
On ajoute ensuite à la même température et en 1 heure, 167,5 g de soude à 48 % (2 moles).

L'agitation est maintenue encore 1 heure à cette température, puis on chauffe le mélange 2 heures à 80 - 90°C.

Par addition de 1026,5 g d'eau, on obtient une solution limpide et pratiquement incolore de polyamine à 10 % de matière active.

EXAMPLE 4

40 Préparation d'un polymère cationique dont la constitution peut être représentée par la formule



5 Les proportions molaires pipérazine/diglycolamine/épichlorhydrine sont de 2/1/3.

A une solution de 776 g (4 moles) de pipérazine hexahydratée dans 500 g d'eau, on ajoute en procédant comme dans l'exemple 3, 2 moles du composé intermédiaire X de l'exemple 1, sous forme d'une solution à 30 % (1935 g).

10 Après la fin de l'addition, la masse réactionnelle est maintenue sous agitation à 20° C, pendant 1 heure.

On ajoute ensuite à la même température et en 1 heure, 4 moles d'hydroxyde de sodium sous forme d'une solution à 48 % (335 g). L'agitation est maintenue encore 1 heure à cette température, puis on chauffe le mélange 2 heures
15 à 80 - 90°C.

On obtient ainsi une solution limpide d'un pré-polymère P.

A 1835 g de cette solution, (2 équivalents d'amine secondaire), on ajoute goutte à goutte et sous agitation, 92,5 g d'épichlorhydrine (1 mole).

Après la fin de l'addition, la masse réactionnelle est maintenue
20 sous agitation à 20°C, pendant 1 heure.

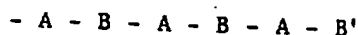
On ajoute ensuite à la même température, et en 1 heure, 83g (1 mole) de soude à 48 %.


L'agitation est maintenue encore 1 heure à cette température, puis on chauffe le mélange 1 heure à 80 - 90°C.

25 Par addition de 2625 g d'eau, on obtient une solution limpide et pratiquement incolore de polyamine à 10 % de matière active.

EXEMPLE 5

30 Préparation d'un polymère cationique dont la constitution peut être schématisée par l'alternance des motifs A et des motifs B ou B' suivants :



où A signifie -  -

35 B' signifie $-\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 -$
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

B signifie - $\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 -$

La proportion des motifs A/B/B' est 4/1/3.

La proportion molaire relative de pipérazine/diglycolamine/épihalohydrine est égale à 4/1/5.

A 394,5 g de solution de pré-polymère P décrit ci-dessus et contenant
5 0,43 équivalent d'amine secondaire, on ajoute sous agitation, 51 g de bis
pipérazine-1,3 propanol-2 qui peut être préparé suivant la méthode décrite
dans l'exemple 15 du brevet français 72 42279, et contenant 0,43 équivalent
d'amine secondaire.

A cette solution on ajoute en 1 heure, et à 20°C, 39,7 g (0,43 mole)
10 d'épichlorhydrine. Le mélange est agité 1 heure à cette température. On ajoute
ensuite à 20°C et en 1 heure, 35,8 g (0,43 mole) de soude à 48 %.

Après 1 heure d'agitation à la même température, on chauffe la masse
réactionnelle pendant 1 heure à 80 - 90°C.

Par addition de 1099 g d'eau, on obtient une solution limpide de
15 polyamine à 10 % de matière active.

EXEMPLE 6

Préparation d'un polymère cationique selon le procédé direct de
l'exemple 2 avec de la pipérazine (1,07 mole) de l'amino-2 méthyl-2 propane
diol-1,3 (0,45 mole) et de l'épichlorhydrine (1,5 mole).
20

La proportion des motifs A/B/B' est 1/0,56/0,42.

On mélange 209 g de pipérazine hexahydratée et 47,2 g d'amino-2 méthyl-2
propane diol-1,3 dans 250 ml d'eau. On ajoute l'épichlorhydrine : 139 g en
1 heure à 20°C. On ajoute encore 150 g de soude à 40 % et on chauffe jusqu'à
25 80 - 90°C, température que l'on maintient pendant 1 heure.

En fin de réaction, on dilue avec 760 ml d'eau et on obtient ainsi
une solution limpide à 20 % d'extrait sec.

EXEMPLE 7

Préparation du produit de condensation de la pipérazine, du glycolle,
30 et de l'épihalohydrine.

La proportion molaire relative de pipérazine/glycolle/épichlorhydrine
est égale à 1,2/0,8/2 ; la proportion des motifs A/B/B' est égale à 1,2/0,8/0,4
60 g (0,8 mole) de glycolle dispersés dans 218 g d'eau sont neutrali-
sés par 80 g de soude à 40 %.

A la solution ci-dessus, on ajoute 233 g (1,2 mole) de pipérazine hexa-
hydratée. On ajoute ensuite sous agitation, en 1 heure et à 15-20°C, 185 g
35 (2 moles) d'épichlorhydrine.

Après 1 heure d'agitation à cette température, on ajoute toujours à la
même température, 200 g (2 moles) de soude à 40 %.

On poursuit encore l'agitation 1 heure à 20°C puis 1 heure à 80°C.
40

La solution est refroidie et ramenée à 25 % de matière active par addition de 124 g d'eau.

On obtient ainsi une solution limpide très légèrement colorée en jaune.

5 Par évaporation d'une solution diluée, on obtient un film dur et peu collant.

EXEMPLE 8

A 500 g d'une solution aqueuse de polycondensat cationique à 14,2 % de matière active, obtenu par condensation en solution aqueuse de 100 g de pipérazine hexahydratée, 47,7 g d'épichlorhydrine et 20,2 g d'hydroxyde de sodium, contenant 1/2 équivalent d'azote quaternisable et ayant une viscosité de 320 cps à 20°C, on ajoute 58,25 g (0,5 mole) de monochloracétate de sodium et on chauffe la masse à 90°C pendant 5 heures. Après refroidissement, les analyses effectuées sur la solution montrent un rendement de quaternisation de 30,4 %.

15 Le taux de bétainisation est de 41,7 %. La viscosité de la solution après quaternisation est de 130 cps.

EXEMPLE 9

A 812 g de solution aqueuse de polycondensat cationique à 14,2 % de matière active décrite ci-dessus et contenant 0,8 équivalent d'azote quaternisable, on ajoute 46,7 g (0,4 mole) de monochloracétate de sodium et on chauffe à 90°C pendant 5 heures. Le rendement de quaternisation est de 85 %. Le taux de bétainisation est de 21 %.

EXEMPLE 10

25 On utilise un polycondensat obtenu par le procédé de polycondensation direct semblable à celui décrit dans l'exemple 2. Ce polycondensat est obtenu par condensation en solution aqueuse de 483 g (2,49 moles) de pipérazine hexahydratée, de 63 g de diglycolamine (0,6 mole), de 277,5 g (3 moles) d'épichlorhydrine et de 120 g de soude. La solution obtenue présente une viscosité de 75 30 cps à 25°C.

On ajoute à 1005 g dudit polycondensat à 20 % de matière active contenant 1,39 équivalent d'azote quaternisable, 157,4 g (1,34 moles) de monochloracétate de sodium et on chauffe à 95°C pendant 5 heures.

Le rendement de quaternisation est de 70 - 71 % et la viscosité du composé résultant est de 67 cps à 25°C. Le taux de bétainisation est de 37,5 %.

35

EXEMPLE 11

A 1005 g du polycondensat cationique à 20 % de matière active, utilisé dans l'exemple 10, contenant 2,5 équivalents d'azote totaux et 1,39 équivalents d'azote quaternisable, on ajoute 78,8 g (0,67 mole) de monochloracétate de sodium et on chauffe à 85-100°C pendant 5 à 6 heures.

40

Le rendement de quaternisation est de 71 % et la viscosité après réaction, de 60 cps à 25°C. Le taux de bétainisation est de 19 %.

EXEMPLES D'APPLICATION

5 EXEMPLE 12

Shampooing anionique :

Composé préparé selon l'exemple 3.....	1	g
Lauryl sulfate de triéthanolamine.....	15	g
Diéthanolamide de coprah.....	3	g
10 Acide lactique q.s.p.....pH 7,4		
Eau q.s.p.....	100	g

EXEMPLE 13

Shampooing anionique :

Composé de l'exemple 4.....	1,2	g
15 Semi-ester sulfosuccinate disodique d'alcanol amide modifié.....	10	g
Lauryl éther sulfate de sodium condensé avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.....	15	g
Diéthanolamide de coprah.....	4	g
Eau q.s.p.	100	g
20 le pH est de 7.		

EXEMPLE 14

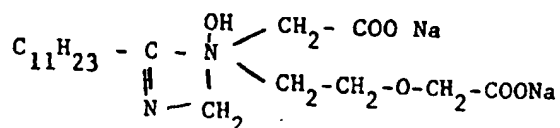
Shampooing :

Composé préparé selon l'exemple 5.....	0,75	g
25 Alcool laurique polyéthoxylé avec 12 moles d'oxyde d'éthylène.....	12	g
Diéthanolamide de coprah.....	4	g
Bromure de triméthyl cétyl ammonium.....	0,5	g
Acide citrique q.s.p.....pH 4		
Eau q.s.p.....	100	g

30 EXEMPLE 15

Shampooing :

Composé préparé selon l'exemple 3.....	1	g
Lauryl éther sulfate de sodium condensé avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.....	10	g
35 Alkyl imidazoline de formule		



vendu sous la marque "Miranol C2M".....	2	g
Monoéthanolamide de coprah.....	1,5	g
Acide lactique q.s.p.....pH 7,5		
Eau q.s.p.....	100	g

EXEMPLE 16

Shampooing :

	Composé préparé selon l'exemple 4.....	1,5	g
5	Alcool laurique polyéthoxylé avec 12 moles d'oxyde d'éthylène..	8	g
	Sel de sodium de N-(N',N'-diéthylamino propyl) N ² -dodécyl		
	asparagine.....	4	g
	Diéthanolamide de coprah.....	2	g
	Acide lactique q.s.ppH 5		
10	Eau q.s.p.....	100	g

EXEMPLE 17

Shampooing anionique :

	Composé préparé selon l'exemple 2.....	1	g
	Lauryl sulfate de triéthanolamine.....	10	g
15	Lauryl éther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles		
	d'oxyde d'éthylène.....	10	g
	Diéthanolamide de coprah.....	3	g
	Eau q.s.p.....	100	g
	pH 8		

EXEMPLE 18

Shampooing anionique :

	Composé de l'exemple 10.....	1	g
	Lauryl sulfate de triéthanolamine.....	10	g
25	Lauryl éther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles		
	d'oxyde d'éthylène.....	10	g
	Diéthanolamide de coprah.....	3	g
	Eau q.s.p.....	100	g
	pH 7,5		

EXEMPLE 19

Shampooing anionique :

	Composé de l'exemple 10.....	0,75	g
	Lauryl éther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles		
	d'oxyde d'éthylène.....	10	g
35	Oxyde de lauryl diméthyl amine (vendu sous le nom de Am-		
	monyx LO).....	2	g
	Diéthanolamide de coprah.....	2,5	g
	Eau q.s.p.....	100	g
	pH 7,5		

EXEMPLE 20

Shampooing cationique :

	Composé de l'exemple 2.....	1,2	g
	Alcool laurique polyéthoxylé avec 12 moles d'oxyde d'éthylène.....	12	g
	Bromure de triméthyl cétyl ammonium (vendu sous la marque "Cetavlon").....	1	g
5	Diéthanolamide de coprah.....	2	g
	Acide lactique q.s. pH 5		
	Eau q.s.p.....	100	g

EXEMPLE 21

10	Shampooing :		
	Composé de l'exemple 7.....	1,5	g
	Composé de formule $C_{12}H_{25}O \left[C_2H_3O (CH_2OH) \right]_4 H$	6	g
	Composé de formule $R-CHOH-CH_2O \left[CH_2-CHOH-CH_2O \right]_{3,5} H$ où R signifie alkyle en C_9-C_{12}	5	g
15	Oxyde de lauryl diméthylamine (commercialisé sous le nom de "Ammonyx LO").....	2	g
	Acide lactique.....q.s.p. pH 4		
	Eau q.s.p.....	100	g

EXEMPLE 22

20	Shampooing :		
	Composé de l'exemple 7.....	1	g
	Lauryl sulfate de triéthanolamine.....	15	g
	Diéthanolamide laurique.....	3	g
25	Eau q.s.p..... pH 7,5	100	g

EXEMPLE 23

	Shampooing :		
	composé de l'exemple 8.....	2	g
30	Lauryl éther sulfate de soude polyoxyéthyléné avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.....	12	g
	Ethanolamide de coprah.....	2,5	g
	Carboxyméthyl cellulose.....	0,5	g
	Eau q.s.p..... pH 7,3	100	g

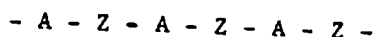
EXEMPLE 24

	Shampooing :		
	Composé de l'exemple 8.....	1,5	g
	Composé de formule $R.CHOH-CH_2O \left[CH_2-CHOH-CH_2O \right]_{3,5} H$		

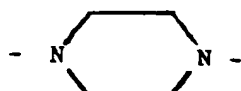
	où R signifie alkyle en C ₉ -C ₁₂	6 g
	Alcool laurique polyéthoxylé avec 12 moles d'oxyde d'éthylène.....	5 g
	Acide lactique q.s.... pH 5	
5	Eau q.s.p.....	100 g

REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique pour cheveux selon la revendication 1 du brevet principal N° 72 42 279, renfermant un polymère cationique filmogène de bas poids moléculaire de formule

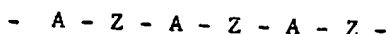


5 dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence le radical



10 et Z désigne le symbole B ou B', où B est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par un groupement hydroxyle, caractérisé par le fait que Z signifie au moins une fois B' et que B' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substituée ou non par
15 un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle.

20 2. Composition cosmétique pour cheveux selon la revendication 1 du brevet principal 72 42 279 et contenant un sel d'ammonium quaternaire d'un polymère de formule



25 où A désigne un radical



30 et Z désigne le symbole B ou B' ; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, un à trois cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane, caractérisée par le fait que
35 ledit sel d'ammonium quaternaire est obtenu par action de l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

3. Composition cosmétique pour cheveux selon la revendication 2, caractérisée par le fait que Z désigne au moins une fois B', et B' est un radical

bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue, éventuellement un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle.

4. Composition cosmétique pour cheveux, selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère cationique filmogène présente le motif



où A signifie -  -

B signifie hydroxyalkylène, B' signifie polyhydroxyalkylène interrompu par un atome d'azote substitué par un groupement carboxyméthyle, β -hydroxyéthoxy-2 éthyle, dihydroxy-1,3 méthyl-2 propyl-2 ou hydroxy-1 méthyl-2 propyl-2.

5. Composition cosmétique pour cheveux selon la revendication 4, caractérisée par le fait que B est un groupement hydroxy-2 propanediyl-1,3.

6. Composition cosmétique pour cheveux selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de solution aqueuse, hydroalcoolique, de crème, de pâte, de gel ou de poudre.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 3 et 11.


8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle renferme également un propulseur et est conditionnée en aérosol.

9. Composition sous forme de shampooing pour cheveux, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle contient également un agent de surface anionique, cationique, non ionique, amphotère et/ou zwitterionique.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elles contiennent également des épaississants, opacifiants, séquestrants, surgraissants, adoucissants, germicides, conservateurs, gommes, parfum, colorants, d'autres résines cosmétiques ainsi que tous autres adjuvants habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

11. Polymère cationique filmogène de bas poids moléculaire de formule



dans laquelle A désigne un radical -  -

et Z désigne B ou B' : où B est un radical bivalent

qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par un groupement hydroxyle, caractérisé par le fait que Z signifie au moins une fois B'; B' est un radical bivalent tel qu'un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement ^{par} un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle.

10 12. Polymère selon la revendication 11, caractérisé par le fait que B est un groupement bivalent hydroxy-2 propane diyl-1,3.

13. Polymère selon les revendications 12 ou 13, caractérisé par le fait que l'atome d'azote est substitué par un groupement carboxyméthyle, β -hydroxyéthoxy-2 éthyle, dihydroxy- 1,3 méthyl-2 propyl-2 ou hydroxy-1 méthyl-2 propyl-2.

14. Polymère selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée par le fait qu'il est obtenu par polycondensation de la pipérazine, de la diglycolamine et de l'épichlorhydrine.

20 15. Polymère selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par polycondensation de la pipérazine, de l'amino-2 méthyl-2 propane diol-1,3 et de l'épichlorhydrine.

16. Polymère selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par polycondensation de la pipérazine, du glycolle et de l'épichlorhydrine.

25 17. Polymère selon les revendications 14, 15 ou 16, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par polycondensation d'épichlorhydrine et d'un mélange de pipérazine/amine hydroxylée et/ou amino-acide, l'épichlorhydrine et le mélange sont présents dans des proportions équimolaires, les proportions molaires de pipérazine étant comprises entre 90 et 50 % et celles d'amine hydroxylée et/ou amino-acide entre 10 et 50 % du mélange.

30 18. Sels d'ammonium quaternaire de polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par action d'un chlorure, bromure, iodure, sulfate, mésylate, tosylate d'alkyl inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone et de préférence 1 et 2 atomes de carbone par action d'un halogénure de benzyle ou par action de l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.